

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-213383

(43)Date of publication of application : 20.08.1996

(51)Int.Cl.

H01L 21/316  
H01L 21/31  
H01L 21/3205  
H01L 21/768

(21)Application number : 07-042557

(71)Applicant : NEC CORP  
APPLIED MATERIALS JAPAN KK

(22)Date of filing : 08.02.1995

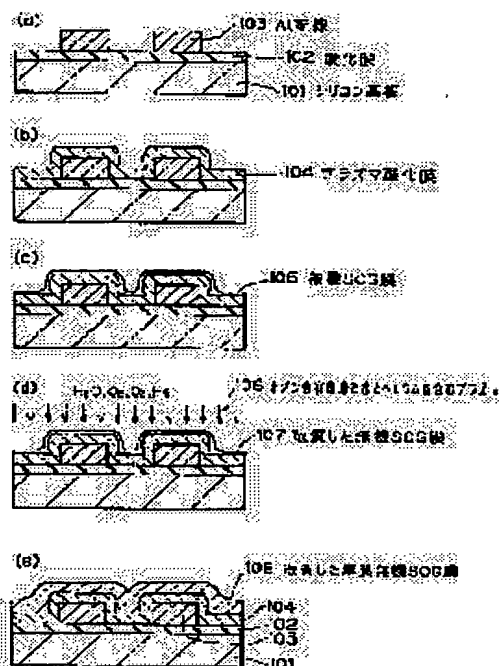
(72)Inventor : KISHIMOTO KOJI  
IMAOKA ISAO

## (54) FORMING METHOD OF SPIN-ON-GLASS FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an SOG film of high film quality by using a low temperature process.

CONSTITUTION: An oxide film 102 is formed on a silicon substrate 101, and an Al wiring 103 is formed on the film 102 (a). A plasma oxide film 104 is formed on the whole surface (b). An inorganic SOG film 105 is formed by using a spin coating method, and baking is performed at a low temperature (300° C) (c). Exposure is performed in plasma 106 which contains oxygen containing ozone, water and helium, and film quality of the inorganic SOG film is improved (d). An improved thick inorganic SOG film 108 is formed by repeating the processes (c) and (d) a plurality of times.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.02.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2758847

[Date of registration]

13.03.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-213383

(43) 公開日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 21/316  
21/31  
21/3205

識別記号

G  
A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/ 88

K

21/ 90

K

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-42557

(22) 出願日 平成7年(1995)2月8日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 391024021

アブライドマテリアルズジャパン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目7番1号

(72) 発明者 岸本 光司

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72) 発明者 今岡 功

千葉県成田市新泉14-3 野毛平工業団地  
内 アブライド マテリアルズ ジャパン  
株式会社内

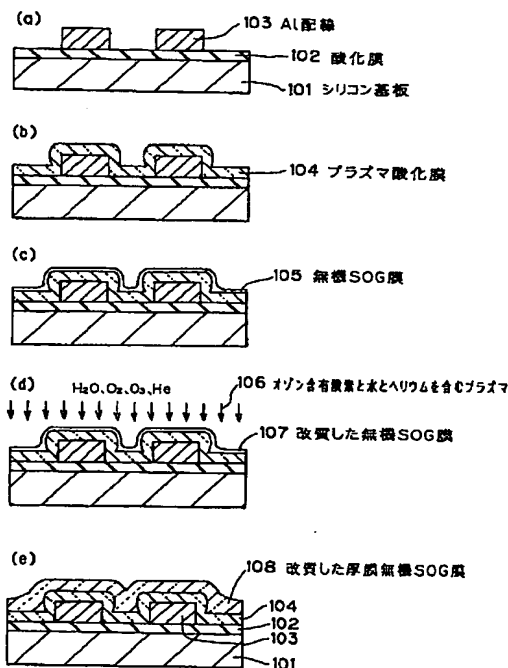
(74) 代理人 弁理士 尾身 祐助

(54) 【発明の名称】 スピンオンガラス膜の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 低温プロセスにより、高膜質のSOG膜を得る。

【構成】 シリコン基板101上に酸化膜102を形成しその上にAl配線103を形成する(a)。全面にプラズマ酸化膜104を形成する(b)。スピン塗布法により、無機SOG膜105を形成し、低温(300℃)にて焼成する(c)。オゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマ106に曝して、無機SOG膜の膜質を改善する(d)。(c)図の工程と(d)図の工程を複数回繰り返すことにより、改質した厚膜無機SOG膜108を形成する(e)。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) スピン塗布法を用いて、半導体基板上に形成された絶縁膜上にスピノングラス膜を形成する工程と、

(2) 低温にて前記スピノングラス膜を焼成する工程と、

(3) 酸素、オゾン、水およびヘリウムを含むプラズマガスに曝しながら熱処理を行って前記スピノングラス膜の膜質を改善する工程と、を含むことを特徴とするスピノングラス膜の形成方法。

【請求項2】 (1) スピン塗布法を用いて、半導体基板上に形成された絶縁膜上にスピノングラス膜を形成する工程と、

(2) 低温にて前記スピノングラス膜を焼成する工程と、

(3) 酸素、オゾン、水およびヘリウムを含むプラズマガスに曝しながら熱処理を行って前記スピノングラス膜の膜質を改善する工程と、

(4) 酸素、オゾンおよびヘリウムを含むプラズマガスに曝しながら熱処理を行って前記スピノングラス膜の膜質をさらに改善する工程と、を含むことを特徴とするスピノングラス膜の形成方法。

【請求項3】 前記第(3)の工程と前記第(4)の工程とが交互に繰り返す複数回行われることを特徴とする請求項2記載のスピノングラス膜の形成方法。

【請求項4】 前記第(3)の工程に先だて、前記第(1)の工程と前記第(2)の工程とが交互に繰り返す複数回行われることを特徴とする請求項1または2記載のスピノングラス膜の形成方法。

【請求項5】 前記第(3)の工程または前記第(4)の工程におけるプラズマガスの発生条件が、

装置：平行平板型プラズマ装置

印加高周波：200～450kHzと13.56MHzの2つの高周波

熱処理温度：250～450℃

圧力：1～20 Torr

であることを特徴とする請求項1または2記載のスピノングラス膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1記載のスピノングラス膜の形成方法または請求項2記載のスピノングラス膜の形成方法が連続して複数回行われることを特徴とするスピノングラス膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多層配線の層間絶縁膜としてスピノングラス (spin on glass: SOG) 膜を用いた場合の絶縁膜層の形成方法に係り、特に、層間絶縁膜としてのスピノングラス膜の膜質の改善方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の微細化に伴い、半導体装置の構成には多層配線の採用が必須になっている。多層配線を有する半導体装置の層間絶縁膜としては、上層配線と下層配線との間などの配線間の寄生容量を低減する目的から、酸化シリコン系の絶縁膜が主として用いられている。そして、配線層とこの酸化シリコン系の絶縁膜が積層されることにより、層間絶縁膜表面には大きな段差が形成される。而して、層間絶縁膜表面に大きな段差がある場合には、上層配線形成時のフォトリソグラフィ技術において、フォーカス・マージンの不足から精度のよいレジストパターンの形成が困難となり、また、大きな段差のために上層の配線に断線が生じやすくなる。そこで、層間絶縁膜の表面を平坦化するための技術が各種開発されている。

【0003】平坦化方法の一つとして有機溶剤に分散させた水酸化シリコン〔シラノール： $\text{Si}(\text{OH})_3$ 〕を回転塗布法により凹凸を伴う基板上に膜形成した後、加熱することにより、 $\text{Si}(\text{OH})_3$ を熱分解して $\text{SiO}_2$ とし、平坦な絶縁膜（無機系スピノングラス膜）を形成することが行われており、この方法は極めて簡便であるために一般に広く採用されている。

【0004】しかし、下層配線の主材料がアルミニウム等の金属からなる場合、金属の融点が低いことから、高々450℃程度の熱処理しか行えないという制限がある。乾燥窒素中450℃の熱処理では、スピノングラス膜の膜中には多量のシラノール結合 ( $\text{Si}-\text{OH}$  結合) が残ってしまい、また、十分な緻密化が行われずポーラスな膜となってしまう。ポーラスであること、そして、シラノール結合が大気中の水を水素結合により吸着する傾向が強いことから、形成されたスピノングラス膜は強い吸湿性を示す。

【0005】これらの膜中に存在する水分が配線金属と反応すると、配線金属がスピノングラス膜中に溶出する原因となる。そのため、スピノングラス膜に直接配線金属が接しないように、スピノングラス膜の上下にプラズマ化学気相成長 (PECVD) 法により膜質の良好な酸化膜を形成する方法が採られている。但し、プラズマCVD酸化膜は、一般にステップカバレージ性が悪くオーバーハング状になりやすいため、この酸化膜だけで配線形成によって生じる凹凸を埋め込むことはできない。また、スルーホール開口時にスルーホール側壁にスピノングラス膜が露出していると、下層配線上に上層配線の導体を形成する際にこのスピノングラス膜から水の脱離が起こり、その後形成した上層配線との接触抵抗が増加するという問題を招く。特に、1μm以下の径のスルーホールでは、接触抵抗増大の問題は深刻になる。さらに、スピノングラス膜中に絶縁抵抗の低いシラノール結合 ( $\text{Si}-\text{OH}$  結合) が多量に含まれていることにより、スルーホール間でのリーク電流が増大する。

【0006】この対策として、スルーホール開口時にスルーホール側壁にスピニングガラス膜が露出しないように、下層配線上のスピニングガラス膜をドライエッチング技術を用いた全面エッチバック法により、すべて取り去る方法が一般的に採用されている。この方法では、スルーホールの側壁がすべて良質の酸化膜で形成されるため、低抵抗なスルーホールでの接触が得られるが、多層配線になる程、エッチバックの回数が増加するため、ドライエッチング装置の処理能力不足が問題となる。

【0007】また、現状では、スピニングガラス膜のドライエッチング・レートがプラズマ酸化膜のそれに比べて、極端に大きいため、下層配線上のスピニングガラス膜をすべて取り去る際に、下層配線の占有面積の少ない、広い面積の凹状の部分もエッチングされ、グローバルな平坦性が低下するという問題点も起こる。

【0008】さらに、スピニングガラス膜中に多量のシラノール結合が含まれているため、その後の膜成長時等において400℃程度の熱が加えられるたびに、これらの結合どうして脱水・縮合を起こし、水が遊離してしまい、デバイス特性に悪影響を与える。例えば、MOSデバイスの場合、この水がゲート付近まで移動して界面準位を増加させ、デバイス特性を劣化させる。

【0009】そこで、スピニングガラス膜の膜質自身を改善しようとする方法が幾つか提案されている。その第1の方法は、例えば、特開平4-116825号公報に開示された方法（以下、これを第1の従来例という）であって、これは以下のような工程からなる。

【0010】まず、水酸化シリコン〔Si(OH)<sub>4</sub>〕を原料とする無機スピニングガラス膜を回転塗布法により塗布し、120℃程度の温度でこのスピニングガラス膜を乾燥する。次に、マイクロ波プラズマ処理装置或いはマイクロ波ダウンフロー処理装置を用いて、水蒸気（H<sub>2</sub>O）を励起して水素ラジカルを生成し、このラジカルにスピニングガラス膜を曝す。この処理により、水素ラジカルがスピニングガラス膜中に入り込み固定される。この後、乾燥窒素雰囲気中で、800℃の温度で加熱し、固定されていた水素ラジカルがスピニングガラス膜中に存在する未反応のOH基のHあるいはOH基自身を引き抜いて、H<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oとしてスピニングガラス膜から脱離させる。その結果、脱水縮合が進行し、スピニングガラス膜は膜全体が改質される。

【0011】第2の方法は、例えば、特開平4-174520号公報に開示された方法（以下、これを第2の従来例という）であって、これは以下のような工程を含むものである。まず、無機スピニングガラス膜を回転塗布法により塗布し、200℃窒素雰囲気中で30分間、このスピニングガラス膜をアニールする。次に、この膜を炭素（C）を含む活性な混合ガスに曝す。例えば、CO、CO<sub>2</sub>等の炭素の酸化物ガスとO<sub>2</sub>との混合ガスのプラズマに曝す。

【0012】この段階で、スピニングガラス膜中のシラノール結合が激減し、その一部が炭素化合物と置換する。その後、安定化のために450℃以下の温度で窒素または酸素雰囲気中でベークを行う。これにより、Si-OマトリックスとC化合物との結合が強化される。このベークの前または後、あるいは前後にメタノール、エタノール等の有機溶媒に浸漬すると、シラノール結合の-OH基が失われて空になったSiサイトに有機基が結合する。炭素化合物が表面に存在する膜は撥水性を示すことが知られており、上記の処理により耐湿性は向上する。ベーク処理前に有機溶媒に浸漬すると有機基との置換によりシラノール結合（Si-OH結合）が減少し、その後のベーク時の脱水縮合による収縮が緩和される。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】上述した第1の従来例の層間絶縁膜の形成方法は、以下のような問題点があった。まず、水蒸気（H<sub>2</sub>O）プラズマ処理後、スピニングガラス膜中に固定される水素ラジカルを完全に抜き去るためには、窒素雰囲気中で800℃の温度で熱処理をする必要がある。この高温のため、アルミニウム等の融点の低い金属配線上のスピニングガラス膜の改質には不適当である。そこで、熱処理の温度を450℃以下で行うと、スピニングガラス膜中にシラノール結合および水素ラジカルが多量に残ってしまい、〔従来の技術〕の欄で説明した従前のスピニングガラス膜と同様の問題点を持つものとなる。この従来例では、さらに、その後の膜成長時等において400℃程度の熱が加えられるたびに、上記の結合から水素イオンが遊離してしまい、デバイス特性に悪影響を与える。例えば、MOSデバイスの場合、この可動イオンがゲート付近まで移動して界面準位を増加させ、デバイス特性を劣化させる。

【0014】また、上述した第2の従来例では、以下のような問題点があった。まず、スピニングガラス膜中に多量の有機基が存在し、耐湿性という面では改善されているものの、反面、有機スピニングガラス膜と同様の欠点がある。すなわち、このスピニングガラス膜にスルーホールを形成する場合、スルーホール開口後、フォトリソ剥離のために酸素アッシング処理を行わなければならないが、この処理で、スピニングガラス膜中の炭素が酸化され、膜がポーラスになったり、体積減少が起きてスルーホール形状が樽型となってしまったりする欠点がある。

【0015】また、下地のデバイスとしてフラッシュメモリ等の不揮発性メモリが形成されている場合、このスピニングガラス膜中の炭素が遊離して下層層間絶縁膜を拡散し、トンネル酸化膜にまで到達してトンネル酸化膜のリーク電流を増大させるという問題も起こる。

【0016】本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであって、その目的は、低温度での処理により、膜全体に十分に脱水・酸化現象が起こるようにして、十分

に緻密化されたスピノングラス膜を提供しうるようにすることである。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、(1)スピノ塗布法を用いて、半導体基板上に形成された絶縁膜上にスピノングラス膜を形成する工程と、(2)低温にて前記スピノングラス膜を焼成する工程と、(3)酸素、オゾン、水およびヘリウムを含むブラズマガスに曝しながら熱処理を行って前記スピノングラス膜の膜質を改善する工程と、を含むスピノングラス膜の形成方法、が提供される。

【0018】

【作用】本発明の作用について本願発明者の行った実験に基づいて説明する。図4と図5は、本願発明者の行った実験結果を示す図である。また、この実験に用いた試料は、図3に示すようなブラズマ発生装置を用いて熱処理を行った。すなわち、シリコン基板上にシラノールタイプのスピノングラス膜(OCD Type-2:東京応化社製)をスピノ塗布し、150℃、1分間のブリベークを行い溶媒を蒸発させる。

【0019】次に、横型炉を用いて300℃乾燥窒素雰囲気中で60分間熱処理を行い焼き固め、厚さ0.1μmのスピノングラス膜を形成する。次に、図3に示すブラズマ発生装置内で、このスピノングラス膜をオゾン含有酸素と水とヘリウムを含んでなるブラズマに曝すことで、改質したスピノングラス膜を形成する。ブラズマを発生させる条件として、3.0 Torrの圧力下で、13.56 MHzと450 kHzの2つの高周波を用いて、各パワーを200 Wと300 Wとし、シャワー電極317とシリコン基板323の間隔を5.08 mm(200 mils)とする。

【0020】酸素をオゾン発生器303に供給してオゾン濃度が10体積%のオゾン含有酸素を生成し、これを流量調節器301で2500 sccmの流量に調節し、オゾン導入口311よりマニホールド314に導入する。また、水を液体流量調節器304を介して蒸発器308に導入し蒸発後、流量調節器306を調節し、ヘリウム換算で流量1000 sccmのH<sub>2</sub>OガスをH<sub>2</sub>O導入口312よりマニホールド314に導入する(「ヘリウム換算」の意味については後述する)。さらに別系統で総流量500 sccmとなるようにヘリウムをHe導入口313より反応室324に導入する。ウェハ温度を400℃とし、ブラズマ改質処理を20分間行った。

【0021】なお、ブラズマ種の比較のために、ブラズマ処理をしなかったサンプル(400℃、20分の熱処理のみを行ったサンプル)と、ブラズマのガス種を減らしたサンプル、すなわち、酸素とヘリウムを含むブラズマ、オゾン含有酸素とヘリウムを含むブラズマに曝したサンプルを作製した。この場合、酸素の流量とヘリウムの総流量は同じである。

【0022】図4は、赤外吸収スペクトルから得られる膜中水分量の測定データであって、サンプルを処理後放置し、大気中の水分を吸湿した後での測定結果である。特に、3330 cm<sup>-1</sup>付近のシラノール(便宜上Si-OHと表示してある)結合による吸収スペクトルを中心に調べている。通常、この波数の吸収スペクトルに対応するシラノール結合は、酸化膜中のマイクロポイドに集合したシラノール結合に対応する。すなわち、ポーラスな膜の微細なマイクロポイドにシラノール結合が集合し、さらにこのシラノール結合に水が水素結合した状態となっている。このシラノール結合が多いことは、もともとこの酸化膜の密度が低く、酸化膜がポーラスで引っ張り性のストレスを有していることを示している。ポーラスで引っ張り性のストレスが作用していることは、高い吸湿性を示し、また、前記のように、このシラノール結合が多いことは大気放置による吸湿のしやすさも示している。

【0023】ブラズマ処理なしのサンプルでは、もともとスピノングラス膜形成直後から膜中に存在するシラノール結合の他に、放置によって、大気中の水分を吸湿するため、図4において、膜中にシラノール結合が多量に含まれることが示される。酸素とヘリウムを含むブラズマに曝したサンプルでは、その量はブラズマ処理なしのサンプルの約3分の2にまで減少するが、まだ膜中に多量にシラノール結合を含んでいる。また、オゾン含有酸素とヘリウムを含むブラズマに曝したサンプルでは、その量はブラズマ処理なしのサンプルの約半分にまで減少するが、同様にまだ膜中に多量にシラノール結合が存在する。

【0024】しかし、オゾン含有酸素と水とヘリウムを含むブラズマに曝したサンプルでは、シラノール結合は極端に減少している。また、酸素とヘリウムを含むブラズマ、または、オゾン含有酸素とヘリウムを含むブラズマにスピノングラス膜を曝した場合、膜中シラノール量は、初めの数分間で急激に減少し、その後20分間までブラズマ処理を行っても膜中シラノール量あまり変化しないのに対して、オゾン含有酸素と水とヘリウムを含むブラズマに曝した場合、初めの数分間で急激な減少を示した後、時間とともに徐々に減少していった。

【0025】これは、酸素とヘリウムまたはオゾン含有酸素とヘリウムでブラズマ処理した場合、スピノングラス膜の表面近傍で脱水と酸化が行われ、最表面層のみ非常に膜質がよく、結合力の強い酸化膜が形成され、却って、この良質の酸化膜がキャップ層となって酸化剤の深さ方向に進行しても、深い領域の酸化が容易に進行しなかったためと考えられる。

【0026】これに対して、オゾン含有酸素と水とヘリウムを含むブラズマに曝した場合、水の存在で、膜質の良い酸化膜と膜質の悪い酸化膜の界面領域で歪んだシロキサン結合(Si-O-Si)が加水分解されて、一旦

シラノール結合を形成し、次いで、再びオゾンおよび酸素が供給されて、安定な結合角および結合長の近くで脱水と酸化が行われて安定したシロキサン結合を形成する。そして、シラノール結合の存在する間は膜はポーラスで吸湿性があるため、深さ方向に水とオゾンと酸素の供給が続けられるため、長時間に渡ってシラノール結合の減少が続く。

【0027】この場合に、シロキサン結合への加水分解は、歪んだ結合に対して選択的に行われ、安定な結合ではほとんど行われない。また、ポーラスで引っ張り応力を示す膜ほど、容易に加水分解され、深さ方向へと改質効果が進行する。以上のように、酸素とヘリウムまたはオゾン含有酸素とヘリウムでプラズマ処理した場合には、脱水縮合反応（酸化反応）のみとなるため、酸化膜を十分に改質するためには高エネルギーまたは高温が必要となる。これに対して、水を加えた場合には、脱水縮合反応と並行して加水分解反応が起こるため、400℃以下の低温でも膜深くまでの脱水縮合反応が可能になったものと考えられる。

【0028】さらに、オゾン含有酸素とヘリウムを含むプラズマに水を加えていく実験を行うと、改質効果はある水分量で最大となり、それ以上の水分量では、却って改質効果は落ちる。これは、オゾン含有酸素に対する水の比率を高くすると、加水分解が促進され、酸素とオゾンのプラズマによる脱水縮合が追いつかず、膜中にシラノール結合が多く残り、膜質の劣化を招くためである。よって、常に水を加えてプラズマ改質を行う場合、オゾン含有酸素プラズマによる脱水縮合と酸化を主にを行い、水による加水分解を補助的に行うことが重要である。

【0029】次に、13.56MHzと450kHzの2周波の総パワーに占める450kHzの低周波のパワーの比率がストレスへ及ぼす影響を調べるために、低周波パワー比率の異なるオゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマに曝したサンプルを作製した。また、総パワー値のストレスへ及ぼす影響を調べるために総パワー値を300Wに減少して同様の実験を行い、さらに、水の添加の効果を確かめるために、オゾン含有酸素とヘリウムを含むプラズマに曝すサンプルにも同様に低周波パワー比率を振りストレスを測定した。これらのパラメーター以外の圧力、ガス流量、基板温度、時間は図4の場合の処理条件と同じである。ストレスはプラズマ処理後、室温で測定した。ここで、ストレスとは、シリコン基板上に成膜を行い室温に戻されたときに膜がシリコン基板に加えるストレスを意味する。緻密なシリコン酸化膜が形成された場合、シリコンと酸化膜との熱膨張係数の違いからシリコン基板には強い圧縮性のストレスが加わる。

【0030】測定結果を図5に示す。図5より、水（H<sub>2</sub>O）なしで、総パワー値を300Wにした場合、低周波の比率の上昇とともに、ストレスは引っ張り側からス

トレスフリーへと変化するが、決して圧縮側へは移行しない。しかし、H<sub>2</sub>Oを添加するとH<sub>2</sub>Oなしの水準に比べ全体に圧縮側にシフトし、さらに低周波の比率が増大すると圧縮側へと移行し始める。

【0031】H<sub>2</sub>Oなしの場合、スピンオンガラスの最表面層のみが改質され、この良質の酸化膜の下はシラノールを多量に含みかつ引っ張り応力を示す酸化膜がそのまま存在するため圧縮側へは移行しないものと考えられる。これに対して、H<sub>2</sub>Oを添加すると深さ方向に改質が進み、かつ、低周波の比率が増大すると酸化膜の緻密化が促進されるものと考えられる。これは、1MHz以上の高周波ではプラズマ中のイオンは追従できないため、基板へのイオン衝撃がないのに対して、1MHz以下の高周波では、スピンオンガラス膜の表面がイオン衝撃で高温となり、シロキサン（Si-O）結合へのH<sub>2</sub>Oの加水分解及び脱水縮合が効率よく行われるためと考えられる。しかし、1MHz以下の高周波だけで、プラズマを安定に発生させようとする、1 Torr以下の真空が必要であり、その結果、基板に到達する酸素とオゾンと水などの酸化種の絶対的な量が少なくなり、却って効果は減殺される。

【0032】よって、13.56MHzの高周波により、プラズマを安定に発生させ、450kHz程度の高周波により、プラズマ中のイオンを基板に衝突させることが重要である。さらに、総パワーを500Wに上げると、300Wの水準に比べ全体的にさらに圧縮側にシフトする。しかし、低周波の比率を上げて、 $1.5 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ 以上には圧縮側へ移行しない。これは、プラズマ処理によって、膜中シラノール量が十分減少し、400℃の熱処理では膜質改善の上限に達したためと考えられる。なお、この $1.5 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ の圧縮応力は、高温（例えば、900℃）熱処理を行った場合のスピンオンガラス膜やプラズマ化学気相成長法により形成したシリコン酸化膜において示される応力と同程度のものである。よって、総パワーを500Wで、低周波の比率を約60%以上にするにより、低温プロセスにより、高温熱処理されたスピンオンガラス膜やプラズマ酸化膜と同程度の膜質のスピンオンガラス膜が得られることが分かった。

【0033】

【実施例】次に、本発明の実施例について、図面を参照して説明する。図1は、本発明の第1の実施例の製造方法を説明するための工程順断面図である。また、図3は、本発明の実施例の熱処理に用いられるプラズマ発生装置の構成図である。まず、図3を参照して、本発明の実施例において用いられるプラズマ発生装置について説明する。

【0034】この装置では、シリコン基板323は、SiCサセプタ325上に装着され、石英板326を通して加熱ランプ327から光加熱され、200～450℃

程度の温度に保持されている。また、排気管328は真空ポンプ329に接続されており、反応室324の圧力は、1~20 Torrに保持されている。

【0035】流量調節器301で流量調節された酸素( $O_2$ )を、無声放電型のオゾン発生器303に導入し、1~10体積%のオゾンを含む酸素を生成させる。 $H_2O$ ガスは、この図では示されていないタンクから供給される液体状の水( $H_2O$ )を、マスフロー型の液体流量調節器304で流量調節し、蒸発器308で完全に気化させ、流量調節器306で流量調節されたヘリウムと混合することにより生成する。

【0036】なお、 $H_2O$ ガス流量は、流量測定器330の数値より流量調節器306の数値を差し引いた値であり、ヘリウム換算での値である。このようにして生成された、オゾン含有酸素ガス、および、 $H_2O$ ガスは、オゾン導入口311、および、 $H_2O$ 導入口312からマニホールド314に導入される。また、圧力調整、および、プラズマ安定化のために、ヘリウムを流量調節器309で流量調節し、別系統で、He導入口313から反応室324に導入する。

【0037】マニホールド314内に導入された、オゾン含有酸素ガス、および、 $H_2O$ ガスは、マニホールド内314で混合され、ガス拡散板315に当たることによって、ほぼ均一に拡散する。さらに、シャワー電極317に当たると、一層均一に分散し、反応室324に導入される。シャワー電極317は、絶縁リング316によって他の部分と電気的に絶縁されており、13.56 MHz高周波電源318において形成されハイパスフィルタ319において濾波された高周波、および、450 kHz高周波電源320において形成されローパスフィルタ321において濾波された高周波が、マッチングボックス322を介して印加されている。これによりプラズマが生成される。

【0038】次に、図1を参照して、本発明の第1の実施例の製造工程を説明する。まず、図1(a)に示すように、シリコン基板101上に、酸化膜102を形成し、酸化膜102上にシリコンと銅を含有したアルミニウム膜を成膜する。その後、フォトリソグラフィ技術とドライエッチング技術を用いて高さ0.8  $\mu m$ のA1配線103を形成する。

【0039】次に、図1(b)に示すように、全面にテトラエチルオルソシリケート(TEOS)と酸素を原料とする、400℃でのプラズマ化学気相成長法により、プラズマ酸化膜104を全面に約0.4  $\mu m$ の膜厚に堆積する。ここで、A1配線間のスペースに後のスピニングガラス膜が十分入り、ボイドができないようにするためにスペース間隔とアスペクト比によってプラズマ酸化膜104の膜厚を薄くしてもよい。

【0040】次に、図1(c)に示すように、プラズマ酸化膜104上にシラノールタイプのスピニングガラス

膜(OC D Type-2:東京応化社製)をスピン塗布し、150℃、1分間のプリベークを行い溶媒を蒸発させる。次に、横型炉を用いて300℃の乾燥窒素雰囲気中で60分間熱処理を行って焼き固め、厚さ0.1  $\mu m$ の無機SOG膜105を形成する。

【0041】次に、図1(d)に示すように、図3に示すプラズマ発生装置内にシリコン基板101を設置し、無機SOG膜105を、オゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマ106に曝すことで、プラズマ酸化膜104上に改質した無機SOG膜107を形成する。プラズマを発生させる条件として、3.0 Torrの圧力下で、13.56 MHzと450 kHzの2つの高周波を用いて、各パワーを200 Wと300 Wとし、シャワー電極317とシリコン基板323(101)の間隔を200 milsとする。オゾン濃度を10体積%として、オゾン含有酸素流量を2500 sccmに調節し、オゾン導入口311よりマニホールド314に導入する。また、水( $H_2O$ )を液体流量調節器304を用いて蒸発器308に導入し蒸発後、ヘリウム換算で流量1000 sccmの $H_2O$ ガスを $H_2O$ 導入口312よりマニホールド314に導入する。さらに別系統で総流量500 sccmとなるようにヘリウムをHe導入口312より反応室324に導入する。ウェハ温度を400℃とし、プラズマ改質処理を20分間行う。

【0042】最後に、図1(e)に示すように、十分な平坦性を得るために、図1(c)に示す無機SOG膜の塗布・焼成工程と図1(d)のプラズマ改質工程をたとえば3回繰り返し、膜厚約0.3  $\mu m$ の改質した厚膜無機SOG膜108をプラズマ酸化膜104の上に形成する。

【0043】この第1の実施例では、図1(c)の無機SOG膜の塗布・焼成と図1(d)のプラズマ改質工程を3回繰り返して行ったが、図1(c)の無機SOG膜の塗布・焼成工程だけを先に数回繰り返して行い、その後、図1(d)のプラズマ改質工程を長時間行えば同じ改質効果を得ることができる。

【0044】次に、本発明の第2の実施例について図2を参照して説明する。図2(a)~(d)は、第2の実施例を説明するための工程順断面図である。ここで、図2(a)は、第1の実施例の図1(a)から図1(c)までの工程を経た後の状態を示す断面図であって、対応する部分には下2桁が共通する符号が付せられているので、重複する説明は省略する。図2(a)に示すように、無機SOG膜205を形成した後、図2(b)に示すように、ウェハ温度を400℃として15分間、試料をオゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマ206に曝すことで、改質した無機SOG膜207を形成する。プラズマの発生条件は、圧力3.0 Torrで、13.56 MHzと450 kHzの2周波を用いて、各パワーを200 Wと300 Wとした。オゾン濃度を10体

積%のオゾン含有酸素を2500 sccmに調節し、水を蒸発させ、ヘリウム換算で流量1500 sccmのH<sub>2</sub>Oガスを導入し、さらに別系統で総流量500 sccmとなるようにヘリウムを導入した。

【0045】次に、図2(c)に示すように、同一装置内で、サンプルをオゾン含有酸素とヘリウムを含むプラズマ209に5分間、曝すことにより、さらに改質した無機SOG膜210を形成する。プラズマ発生条件および各種ガス流量、ウェハ温度は、水を添加しない点を除いて、図2(b)での条件と同じである。最後に、図2(d)に示すように、図2(a)の無機SOG膜の塗布・焼成工程から図2(c)のプラズマ改質工程までをたとえば3回繰り返し、膜厚約0.3 μmの改質した厚膜無機SOG膜211をプラズマ酸化膜204の上に形成する。

【0046】この第2の実施例では、図2(b)と図2(c)の工程を1回だけ行ったが、これらの工程を短時間に複数回繰り返し行うようにしても同じ改質改善効果を得ることができる。例えば、図2(b)の工程を1分間、図2(c)の工程を1分間行い、合計10回繰り返しても同じ効果が得られる。また、この第2の実施例では、図2(a)に示す無機SOG膜の塗布・焼成工程と、図2(b)、図2(c)に示したプラズマ改質工程とを3回繰り返し行ったが、図2(a)の無機SOG膜の塗布・焼成工程だけを先に数回繰り返し行い、その後、図2(b)と図2(c)のプラズマ改質工程を1回ずつあるいは複数回繰り返し行えば同じ改質効果が得られる。さらに、改質した厚膜無機SOG膜を形成するのに、第1の実施例により形成したSOG膜と第2の実施例により形成したSOG膜とを積層するようにしてもよい。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によるスピノングラス膜の形成方法は、焼成済みのスピノングラス膜を、オゾンを含む酸素と水と不活性ガスを含むプラズマ中で処理するものである。水の添加により不安定なシロキサン結合への加水分解を促進し、オゾンを含む酸素の添加およびプラズマ衝撃により、シラノール結合からの円滑な脱水、酸化を促進することができ、緻密なスピノングラス膜を得ることができる。そして、このシラノール化反応と脱水・酸化反応が水の添加により膜深くにまで行われるようになるため、例えば数100 nm程度の膜であっても全膜厚に渡って緻密化することができる。したがって、本発明によれば、低温プロセスにより、高温熱処理をしたスピノングラス膜やプラズマ酸化膜と同等の膜質の層間絶縁膜を得ることができる。

【0048】また、膜が緻密化されたことにより、コンタクトホールやスルーホールの接触抵抗の増大が防止されまたコンタクトホール間、スルーホール間のリーク電

流の増大を抑制することができる。さらに、エッチバックが必要なくなったことにより、エッチバック工程に特有なグローバルな平坦性の劣化という問題も回避することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例を示す工程順断面図。

【図2】本発明の第2の実施例を示す工程順断面図。

【図3】本発明の実施例において用いられるプラズマ発生装置の構成図。

10 【図4】本発明の作用を説明するための、プラズマガスを変更した場合の膜中にのこるOH基の量を示す図。

【図5】本発明の作用を説明するための、総パワーに占める低・高周波パワーの比と、ストレスとの関係を示す図。

【符号の説明】

101、201 シリコン基板

102、202 酸化膜

103、203 Al配線

104、204 プラズマ酸化膜

20 105、205 無機SOG膜

106、206 オゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマ

107、207 改質した無機SOG膜

108、211 改質した厚膜無機SOG膜

209 オゾン含有酸素とヘリウムを含むプラズマ

210 さらに改質した無機SOG膜

301、306、309 流量調節器

302、305、307、310 バルブ

303 オゾン発生器

30 304 液体流量調節器

308 蒸発器

311 オゾン導入口

312 H<sub>2</sub>O導入口

313 He導入口

314 マニホールド

315 ガス拡散板

316 絶縁リング

317 シャワー電極

318 13.56MHz高周波電源

40 319 ハイパスフィルタ

320 450kHz高周波電源

321 ローパスフィルタ

322 マッチングボックス

323 シリコン基板

324 反応室

325 SiCサセプタ

326 石英板

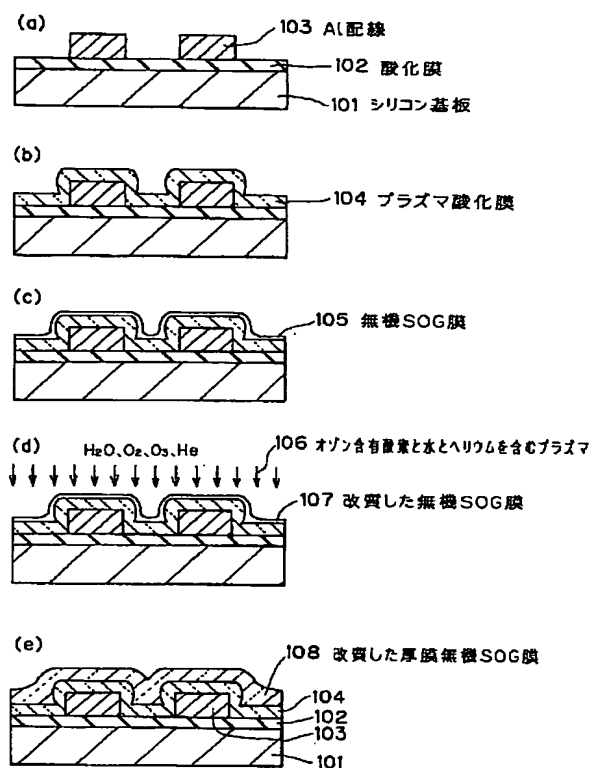
327 加熱ランプ

328 排気管

50 329 真空ポンプ

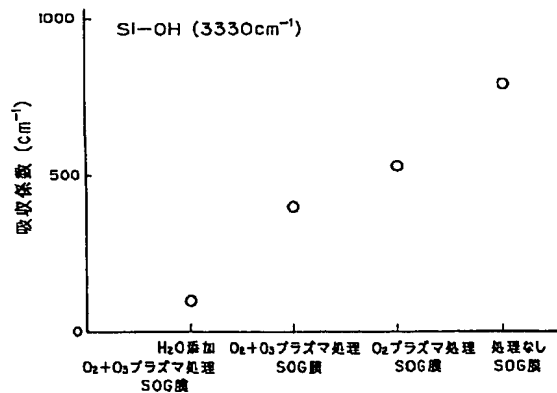


【図1】

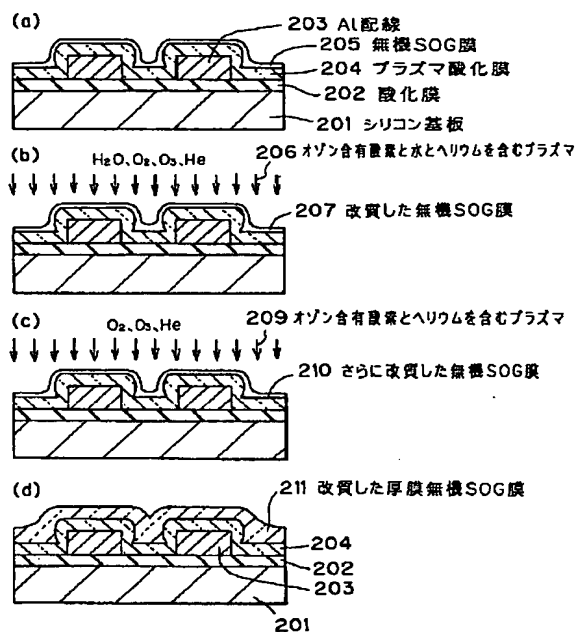


【図4】

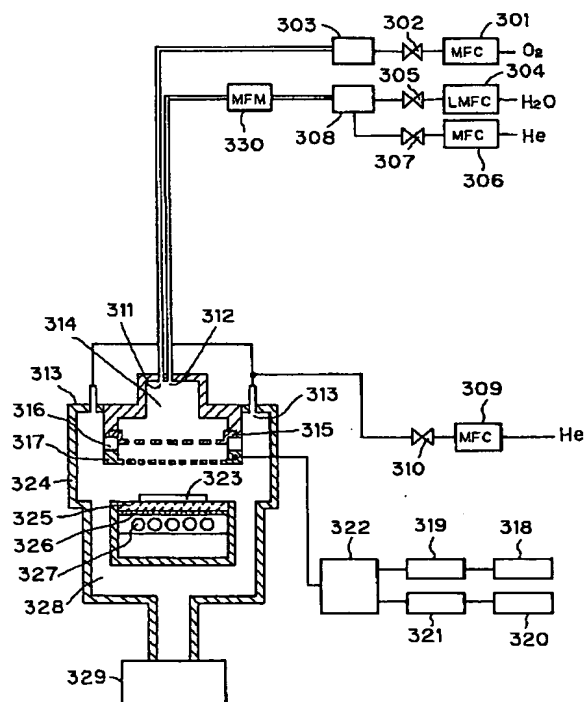
処理の違いによるSOG膜中のOH基含有量の差異



【図2】

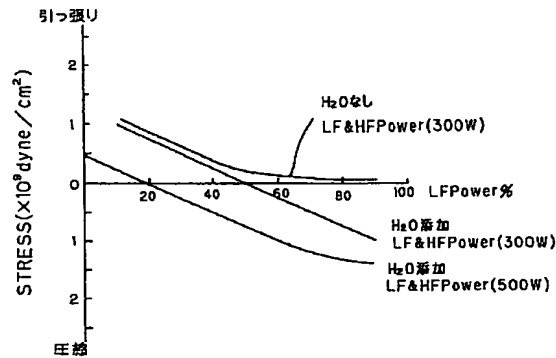


【図3】



【図5】

総パワーに占める低周波パワー比とストレスの関係



## 【手続補正書】

【提出日】平成7年12月20日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0021】なお、プラズマ種の比較のために、プラズマ処理をしなかったサンプル（400℃、20分間の熱処理のみを行ったサンプル）と、プラズマのガス種を減らしたサンプル、すなわち、酸素とヘリウムを含むプラズマ、オゾン含有酸素とヘリウムを含むプラズマに曝したサンプルを作製した。この場合、酸素の流量とヘリウムの総流量は同じである。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0041】次に、図1(d)に示すように、図3に示\*

\*すプラズマ発生装置内にシリコン基板101を設置し、無機SOG膜105を、オゾン含有酸素と水とヘリウムを含むプラズマ106に曝すことで、プラズマ酸化膜104上に改質した無機SOG膜107を形成する。プラズマを発生させる条件として、3.0 Torrの圧力下で、13.56MHzと450kHzの2つの高周波を用いて、各パワーを200Wと300Wとし、シャワー電極317とシリコン基板323(101)の間隔を200milsとする。オゾン濃度を10体積%として、オゾン含有酸素流量を2500sccmに調節し、オゾン導入口311よりマニホールド314に導入する。また、水(H<sub>2</sub>O)を液体流量調節器304を用いて蒸発器308に導入し蒸発後、ヘリウム換算で流量1000sccmのH<sub>2</sub>OガスをH<sub>2</sub>O導入口312よりマニホールド314に導入する。さらに別系統で総流量500sccmとなるようにヘリウムをHe導入口313より反応室324に導入する。ウェハ温度を400℃とし、プラズマ改質処理を20分間行う。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01L 21/768

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所